

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT application of)
NOBUO AOI)
Serial No. 09/809,043) Group Art Unit: Unassigned
Filed: 03/16/2001)
For: INTERLAYER DIELECTRIC FILM,))
METHOD FOR FORMING THE)
SAME AND INTERCONNECTION)

Signature
#4
12-27-01



TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT AND CLAIM OF FOREIGN
FILING DATE PURSUANT TO 35 U.S.C. § 119

Honorable Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

At the time of filing the above-references application, benefit of foreign priority under 35 U.S.C. § 119 was claimed. Submitted herewith is a certified copy of priority document number 2000-075130 to perfect the claim of priority. Acknowledgment is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Signature
Eric J. Robinson
Reg. No. 38,285

Nixon Peabody LLP
8180 Greensboro Drive, Suite 800
McLean, Virginia 22102
(703) 790-9110

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 3月17日

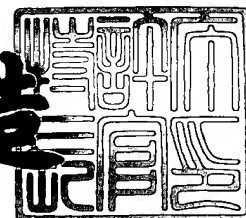
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-075130

出 願 人
Applicant (s): 松下電器産業株式会社

2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3012932

【書類名】 特許願

【整理番号】 7411210201

【提出日】 平成12年 3月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 青井 信雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9601026

【ブルーの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 層間絶縁膜及びその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3次元構造を有する第 1 の架橋分子と 2次元構造を有する第 2 の架橋分子とが重合することに形成され、内部に分子レベルの多数の空孔を有する 3次元重合高分子からなることを特徴とする層間絶縁膜。

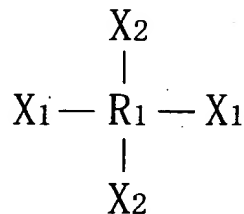
【請求項 2】 前記第 1 の架橋分子は、同一分子内に 3 つ以上の官能基群を有する第 1 の有機分子であり、

前記第 2 の架橋分子は、同一分子内に 2 つの官能基群を有する第 2 の有機分子であり、

前記 3次元重合高分子は、前記第 1 の有機分子の 3 つ以上の官能基群と前記第 2 の有機分子の 2 つの官能基群とが結合することにより形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の層間絶縁膜。

【請求項 3】 前記第 1 の有機分子は、

【化 1】



(但し、 R_1 は第 1 の有機骨格であり、 X_1 は第 1 の官能基群であり、 X_2 は第 2 の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記第 2 の有機分子は、

【化 2】



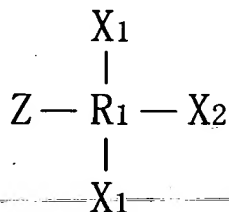
(但し、 R_2 は第 2 の有機骨格であり、 Y_1 は第 3 の官能基群であり、 Y_2 は第 4 の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記 3次元重合高分子は、前記第 1 の官能基群 (X_1) と前記第 3 の官能基群

(Y_1) とが結合すると共に前記第 2 の官能基群 (X_2) と前記第 4 の官能基群 (Y_2) とが結合することにより形成され、

前記分子レベルの空孔は、前記第 1 の有機骨格 (R_1) と前記第 2 の有機骨格 (R_2) とによって囲まれる領域に形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の層間絶縁膜。

【請求項 4】 前記第 1 の有機分子は、
【化 3】



(但し、 R_1 は第 1 の有機骨格であり、 X_1 は第 1 の官能基群であり、 X_2 は第 2 の官能基群であり、 Z は第 3 の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記第 2 の有機分子は、

【化 4】



(但し、 R_2 は第 2 の有機骨格であり、 Y_1 は第 4 の官能基群であり、 Y_2 は第 5 の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記 3 次元重合高分子は、前記第 1 の官能基群 (X_1) と前記第 4 の官能基群 (Y_1) とが結合すると共に前記第 2 の官能基群 (X_2) と前記第 5 の官能基群 (Y_2) とが結合することにより形成された複数のユニットの第 3 の官能基群 (Z) と同士が結合することにより形成され、

前記分子レベルの空孔は、前記複数のユニットにおける前記第 1 の有機骨格 (R_1) と前記第 2 の有機骨格 (R_2) とによって囲まれる領域にそれぞれ形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の層間絶縁膜。

【請求項 5】 3 次元構造を有する第 1 の架橋分子と 2 次元構造を有する第 2

の架橋分子とを重合させることにより、内部に分子レベルの多数の空孔を有する 3 次元重合高分子からなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

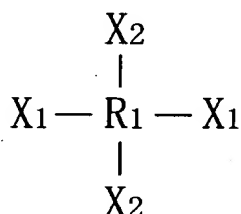
【請求項 6】 前記第 1 の架橋分子は、同一分子内に 3 つ以上の官能基群を有する第 1 の有機分子であり、

前記第 2 の架橋分子は、同一分子内に 2 つの官能基群を有する第 2 の有機分子であり、

前記 3 次元重合高分子は、前記第 1 の有機分子の 3 つ以上の官能基群と前記第 2 の有機分子の 2 つの官能基群とを結合させることにより形成することを特徴とする請求項 5 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】 前記第 1 の有機分子は、

【化 5】



(但し、 R_1 は第 1 の有機骨格であり、 X_1 は第 1 の官能基群であり、 X_2 は第 2 の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記第 2 の有機分子は、

【化 6】



(但し、 R_2 は第 2 の有機骨格であり、 Y_1 は第 3 の官能基群であり、 Y_2 は第 4 の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

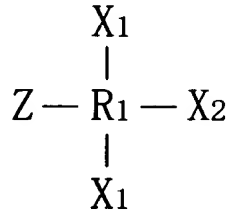
前記 3 次元重合高分子は、前記第 1 の官能基群 (X_1) と前記第 3 の官能基群 (Y_1) とを結合させると共に前記第 2 の官能基群 (X_2) と前記第 4 の官能基群 (Y_2) とを結合させることにより形成し、

前記分子レベルの空孔は、前記第 1 の有機骨格 (R_1) と前記第 2 の有機骨格

(R_2) とによって囲まれる領域に形成することを特徴とする請求項 6 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項 8】 前記第 1 の有機分子は、

【化 7】



(但し、 R_1 は第 1 の有機骨格であり、 X_1 は第 1 の官能基群であり、 X_2 は第 2 の官能基群であり、 Z は第 3 の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記第 2 の有機分子は、

【化 8】



(但し、 R_2 は第 2 の有機骨格であり、 Y_1 は第 4 の官能基群であり、 Y_2 は第 5 の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

前記 3 次元重合高分子は、前記第 1 の官能基群 (X_1) と前記第 4 の官能基群 (Y_1) とを結合させると共に前記第 2 の官能基群 (X_2) と前記第 5 の官能基群 (Y_2) とを結合させることにより複数のユニットを形成した後、該複数のユニットの前記第 3 の官能基群 (Z) 同士を結合させることにより形成し、

前記分子レベルの空孔は、前記複数のユニットにおける前記第 1 の有機骨格 (R_1) と前記第 2 の有機骨格 (R_2) とによって囲まれる領域にそれぞれ形成することを特徴とする請求項 6 に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低い比誘電率を有していると共に、機械強度、耐熱性及び基板との密着性に優れた層間絶縁膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、超LSIの層間絶縁膜として用いられる有機高分子膜としては、芳香族系の分子が重合してなり耐熱性に優れた高分子膜、ポリイミド誘導体からなる高分子膜、ポリアリルエーテル誘導体からなる高分子膜、ポリキノリン誘導体からなる高分子膜、ポリパラキシレン誘導体からなる高分子膜等が知られている。

【0003】

これらの有機高分子膜は、炭素を主成分とするため、超LSIの層間絶縁膜として従来から用いられてきたシリコン酸化膜に比べて、構成分子の分極率が小さいので比誘電率が低い。このため、高分子膜は比誘電率が低い層間絶縁膜として注目されている。

【0004】

炭素を主成分とする有機高分子膜の比誘電率は、2.4～3.0程度であって、シリコン酸化膜の比誘電率である3.3～4.5程度に比べて低い。もっとも、シリコン酸化膜においても、有機成分が導入された有機SOG膜では、2.9程度の比誘電率を持つものが知られている。

【0005】

ところで、近時においては、層間絶縁膜の比誘電率をより低くすることが望まれ、層間絶縁膜の多孔質化が検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

層間絶縁膜を多孔質化すると、比誘電率を大きく低下させることは可能であるが、層間絶縁膜の機械強度、耐熱性及び基板との密着性の低下を招くという新たな問題が発生する。

【0007】

この問題は、層間絶縁膜における多孔質化が、有機高分子の架橋密度を低減させることにより実現されるという原理的な欠陥に基づいて発生する。以下、この原理的な欠陥について説明する。

【0008】

有機高分子膜の機械強度は、架橋密度が高いほど大きい。ところが、従来の有機高分子膜の多孔質化は、有機高分子における架橋部位を切断することにより実現されてきたため、有機高分子膜の機械強度を保つ分子のネットワークが部分的に切断されてしまうので、機械強度の低下は免れない。層間絶縁膜の機械強度が低下すると、層間絶縁膜を化学的機械研磨（CMP）により平坦化すると、配線構造が破壊してしまうという問題が発生する。

【0009】

また、有機高分子の架橋部位を切断すると、有機高分子膜からなる層間絶縁膜に対して後に熱処理工程が加わったときに層間絶縁膜が軟化して、多層配線構造が変形したり又は破壊したりするという問題が発生する。

【0010】

また、有機高分子における架橋部位を切断すると、有機高分子膜と基板との間の架橋部位も切断されてしまうので、層間絶縁膜と基板との密着性が低下するという問題も発生する。

【0011】

また、従来の多孔質有機高分子膜においては、空孔のサイズに統計的なばらつき（サイズ分布）が存在することが避けられないと共に、空孔の分散状態が不均一になってしまう。このため、層間絶縁膜の膜質が均一でなくなるので、超LSIにおける一層の微細化の要求には応えられないという問題がある。

【0012】

また、超LSIが一層の微細化すると、従来の多孔質有機高分子膜によると、デザインルールに近いサイズを持つ空孔の存在が避けられなくなるため、パターン欠陥を引き起こすという問題が発生する。

【0013】

さらに、従来の多孔質有機高分子膜においては、多数の空孔が連続しているため、層間絶縁膜中に水分、エッチングガス又は洗浄液等が侵入する事態が避けられないので、膜質の劣化が起きるという問題が発生する。

【0014】

前記に鑑み、本発明は、有機高分子の架橋部位を切断することなく有機高分子

膜を多孔質化することにより、層間絶縁膜の機械強度、耐熱性及び基板との密着性を向上させ、また、分子レベルのサイズを有し且つ連続していない空孔を均一に分散させることにより、超 L S I における一層の微細化の要求に応えられると共にプロセスにおいて膜質の劣化が起こらないようにすることを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明に係る層間絶縁膜は、3次元構造を有する第1の架橋分子と2次元構造を有する第2の架橋分子とが重合することに形成され、内部に分子レベルの空孔を有する3次元重合高分子からなる。

【0016】

本発明に係る層間絶縁膜によると、3次元構造を有する第1の架橋分子と2次元構造を有する第2の架橋分子とが重合することに形成された3次元重合高分子の内部に分子レベルの空孔が形成されているため、従来の多孔質膜のように架橋部位を切断することなく多数の空孔を形成することができると共に、分子レベルのサイズを有し且つ連続していない空孔を均一に分散させることができる。

【0017】

従って、本発明に係る層間絶縁膜は、機械強度、耐熱性及び基板との密着性において優れており、また、超 L S I における一層の微細化の要求に応えられると共にプロセスにおいて膜質の劣化が起こらない。

【0018】

本発明に係る層間絶縁膜において、第1の架橋分子は、同一分子内に3つ以上の官能基群を有する第1の有機分子であり、第2の架橋分子は、同一分子内に2つの官能基群を有する第2の有機分子であり、3次元重合高分子は、第1の有機分子の3つ以上の官能基群と第2の有機分子の2つの官能基群とが結合することにより形成されていることが好ましい。

【0019】

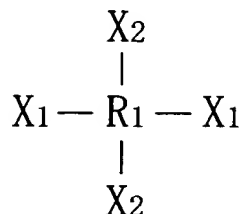
このようにすると、内部に分子レベルの多数の空孔を有する3次元重合高分子を確実に形成することができる。

【0020】

本発明に係る層間絶縁膜において、第1の架橋分子を構成する第1の有機分子は、

【0021】

【化9】



【0022】

(但し、 R_1 は第1の有機骨格であり、 X_1 は第1の官能基群であり、 X_2 は第2の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

第2の架橋分子を構成する第2の有機分子は、

【0023】

【化10】



【0024】

(但し、 R_2 は第2の有機骨格であり、 Y_1 は第3の官能基群であり、 Y_2 は第4の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

3次元重合高分子は、第1の官能基群(X_1)と第3の官能基群(Y_1)とが結合すると共に第2の官能基群(X_2)と第4の官能基群(Y_2)とが結合することにより形成され、

分子レベルの空孔は、第1の有機骨格(R_1)と第2の有機骨格(R_2)とによって囲まれる領域に形成されていることが好ましい。

【0025】

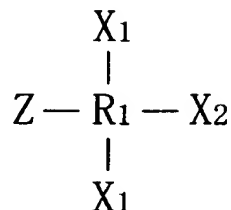
このようにすると、3次元重合高分子における、第1の架橋分子の第1の有機骨格と第2の架橋分子の第2の有機骨格とによって囲まれる領域に分子レベルの多数の空孔を確実に形成することができる。

【0026】

また、本発明に係る層間絶縁膜において、第1の架橋分子を構成する第1の有機分子は、

【0027】

【化11】



【0028】

(但し、 R_1 は第1の有機骨格であり、 X_1 は第1の官能基群であり、 X_2 は第2の官能基群であり、 Z は第3の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

第2の架橋分子を構成する第2の有機分子は、

【0029】

【化12】



【0030】

(但し、 R_2 は第2の有機骨格であり、 Y_1 は第4の官能基群であり、 Y_2 は第5の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

3次元重合高分子は、第1の官能基群(X_1)と第4の官能基群(Y_1)とが結合すると共に第2の官能基群(X_2)と第5の官能基群(Y_2)とが結合することにより形成された複数のユニットの第3の官能基群(Z)同士が結合することにより形成され、

分子レベルの空孔は、複数のユニットにおける第1の有機骨格(R_1)と第2の有機骨格(R_2)とによって囲まれる領域にそれぞれ形成されていることが好ましい。

【0031】

このようにすると、各ユニットにおける、第1の架橋分子の第1の有機骨格と第2の架橋分子の第2の有機骨格とによって囲まれる領域に分子レベルの空孔を形成することができると共に、各ユニットが互いに結合することにより3次元重合高分子が形成されているため、該3次元重合高分子の内部に分子レベルの多数の空孔を分散させることができる。

【0032】

本発明に係る層間絶縁膜の形成方法は、3次元構造を有する第1の架橋分子と2次元構造を有する第2の架橋分子とを重合させることにより、内部に分子レベルの空孔を有する3次元重合高分子からなる層間絶縁膜を形成する。

【0033】

本発明に係る層間絶縁膜の形成方法によると、3次元構造を有する第1の架橋分子と2次元構造を有する第2の架橋分子とを重合することに形成した3次元重合高分子の内部に分子レベルの空孔を形成するため、従来の多孔質膜のように架橋部位を切断することなく多数の空孔を形成することができると共に、分子レベルのサイズを有し且つ連続していない空孔を均一に分散させることができる。

【0034】

従って、本発明に係る層間絶縁膜の形成方法によると、機械強度、耐熱性及び基板との密着性において優れており、また超LSIにおける一層の微細化の要求に応えられると共にプロセスにおいて膜質の劣化が起こらない層間絶縁膜を形成することができる。

【0035】

本発明に係る層間絶縁膜の形成方法において、第1の架橋分子は、同一分子内に3つ以上の官能基群を有する第1の有機分子であり、第2の架橋分子は、同一分子内に2つの官能基群を有する第2の有機分子であり、3次元重合高分子は、第1の有機分子の3つ以上の官能基群と第2の有機分子の2つの官能基群とを結合させることにより形成することが好ましい。

【0036】

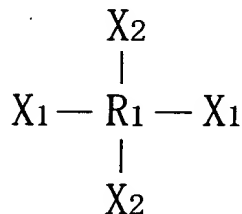
このようにすると、内部に分子レベルの多数の空孔を有する3次元重合高分子を確実に形成することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明に係る層間絶縁膜の形成方法において、第 1 の架橋分子を構成する第 1 の有機分子は、

【 0 0 3 8 】

【化 1 3】



【 0 0 3 9 】

(但し、 R_1 は第 1 の有機骨格であり、 X_1 は第 1 の官能基群であり、 X_2 は第 2 の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

第 2 の架橋分子を構成する第 2 の有機分子は、

【 0 0 4 0 】

【化 1 4】



【 0 0 4 1 】

(但し、 R_2 は第 2 の有機骨格であり、 Y_1 は第 3 の官能基群であり、 Y_2 は第 4 の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

3 次元重合高分子は、第 1 の官能基群 (X_1) と第 3 の官能基群 (Y_1) とを結合させると共に第 2 の官能基群 (X_2) と第 4 の官能基群 (Y_2) とを結合させることにより形成し、

分子レベルの空孔は、第 1 の有機骨格 (R_1) と第 2 の有機骨格 (R_2) とによって囲まれる領域に形成することが好ましい。

【 0 0 4 2 】

このようにすると、3 次元重合高分子における、第 1 の架橋分子の第 1 の有機骨格と第 2 の架橋分子の第 2 の有機骨格とによって囲まれる領域に分子レベルの

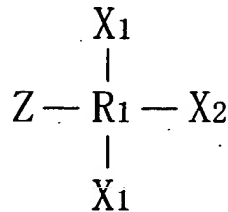
多数の空孔を確実に形成することができる。

【0043】

本発明に係る層間絶縁膜の形成方法において、第1の架橋分子を構成する第1の有機分子は、

【0044】

【化15】



【0045】

(但し、 R_1 は第1の有機骨格であり、 X_1 は第1の官能基群であり、 X_2 は第2の官能基群であり、 Z は第3の官能基群であり、 X_1 と X_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

第2の架橋分子を構成する第2の有機分子は、

【0046】

【化16】



【0047】

(但し、 R_2 は第2の有機骨格であり、 Y_1 は第4の官能基群であり、 Y_2 は第5の官能基群であり、 Y_1 と Y_2 とは同種又は異種である。) で表わされ、

3次元重合高分子は、第1の官能基群(X_1)と第4の官能基群(Y_1)とを結合させると共に第2の官能基群(X_2)と第5の官能基群(Y_2)とを結合させることにより複数のユニットを形成した後、該複数のユニットの第3の官能基群(Z)同士を結合させることにより形成し、

分子レベルの空孔は、複数のユニットにおける第1の有機骨格(R_1)と第2の有機骨格(R_2)とによって囲まれる領域にそれぞれ形成することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

このようにすると、各ユニットにおける、第1の架橋分子の第1の有機骨格と第2の架橋分子の第2の有機骨格とによって囲まれる領域に分子レベルの空孔を形成することができると共に、各ユニットを互いに結合することにより3次元重合高分子を形成するため、該3次元重合高分子の内部に分子レベルの多数の空孔を分散させるとができる。

【 0 0 4 9 】

【発明の実施の形態】

（第1の実施形態）

以下、本発明の第1の実施形態に係る層間絶縁膜及びその製造方法について、図1（a）及び（b）を参照しながら説明する。

【 0 0 5 0 】

第1の実施形態は、図1（a）に示すように、それぞれが4つの官能基群を持つことにより3次元構造を有する10個の第1の架橋分子と、それぞれが2つの官能基群を持つことにより2次元構造を有する12個の第2の架橋分子（直鎖状の架橋分子）とが、第1の架橋分子の4つの官能基群と第2の架橋分子の2つの官能基群とが化学結合することにより、3つの六角形が互いの2辺を共有してなるユニットを形成している。

【 0 0 5 1 】

尚、官能基群とは、1個又は複数個の官能基からなり、分子と分子とが結合することができる箇所を意味し、官能基の化学的な数を意味しない。例えば、2つのカルボキシル基（官能基）は、1つのアミノ基（官能基）と結合して1つのイミド環を形成するが、2つのカルボキシル基と1つのアミノ基とは1つの結合部位を形成するため、2つのカルボキシル基及び1つのアミノ基は、それぞれ1つの官能基群となる。

【 0 0 5 2 】

図1（a）に示すユニットが多数個互いに重合することにより、図1（b）に示すようなダイヤモンド構造を有する3次元重合高分子を形成しており、該3次元重合高分子によって、層間絶縁膜が構成されている。尚、図1（b）において

、一点鎖線は図 1 (a) に示すユニットを表わしている。

【0053】

第 1 の実施形態によると、3 次元重合高分子の内部には多数の空孔が形成されているため、必然的に層間絶縁膜の内部には多数の空孔が形成されており、これによって、層間絶縁膜の比誘電率は低くなっている。

【0054】

また、第 1 の実施形態によると、第 1 の架橋分子と第 2 の架橋分子とが化学結合することにより形成されたユニットが重合して 3 次元重合高分子を形成することにより、該 3 次元重合高分子の内部に多数の空孔が形成されているので、従来の多孔質膜のように架橋部位を切断することなく、多数の空孔を形成することができる。従って、第 1 の実施形態に係る層間絶縁膜は、従来の多孔質膜に比べて架橋密度が高くなっているため、機械強度、耐熱性及び基板との密着性において優れている。

【0055】

(実施例 1)

以下、第 1 の実施形態に係る層間絶縁膜及びその形成方法の具体的な実施例について、図 2 (a)、(b) 及び図 3 を参照しながら説明する。

【0056】

まず、4 つの官能基群を有する第 1 の架橋分子として、図 2 (a) に示すような、4 つのアミノ基を有するアダマンタン誘導体（以下、テトラアミノアダマンタン誘導体と称する。）を用いると共に、2 つの官能基群を有する第 2 の架橋分子として、図 2 (b) に示すようなベンゼンテトラカルボン酸誘導体を用いた。

【0057】

次に、テトラアミノアダマンタン誘導体（第 1 の架橋分子）とベンゼンテトラカルボン酸誘導体（第 2 の架橋分子）とを、N-メチルピロリドン（NMP）に溶解すると共に 1 : 2 のモル比で混合して混合溶液を作成した。この混合溶液における固形分の含有量は約 15 重量%とした。

【0058】

次に、混合溶液を室温で約 30 分間攪拌した後、5 ml の混合溶液をシリコン

基板上に、4 0 0 0 r p m の回転数で回転塗布して塗布膜を形成した。その後、塗布膜をホットプレートにより 2 5 0 ℃ の温度下で乾燥した後、窒素雰囲気下の 4 0 0 ℃ の温度下で 3 0 分間の熱処理を行なうことにより、塗布膜を焼成して 4 0 0 n m の厚さを有する層間絶縁膜を形成した。

【 0 0 5 9 】

ところで、テトラアミノアダマンタン誘導体とベンゼンテトラカルボン酸誘導体とは、溶液中でポリアミック酸をするので、N-メチルピロリドンからなる溶媒に溶ける。

【 0 0 6 0 】

また、塗布膜に対して熱処理を行なうと、1 0 個のテトラアミノアダマンタン誘導体と 1 2 個のベンゼンテトラカルボン酸誘導体とは、互いに重合して、図 3 に示すような、ダイヤモンド構造を有する網目状の重合高分子膜（かご状の重合高分子膜）を形成する。この場合、ダイヤモンド構造を有する網目状の重合高分子膜の内部には多数の空孔 c が形成される。尚、図 3 において、a はテトラアミノアダマンタン誘導体を示し、b はベンゼンテトラカルボン酸誘導体を示している。

【 0 0 6 1 】

空孔 c が分子レベルのサイズを有すると共に網目状の重合高分子膜の内部に均一に分散しているため、層間絶縁膜の比誘電率は極めて低い。

【 0 0 6 2 】

また、網目状の重合高分子膜がダイヤモンド構造を有しているため、層間絶縁膜の機械強度は大きい。

【 0 0 6 3 】

水銀プローバーを用いて C V 法により、層間絶縁膜の容量を測定した後、層間絶縁膜の膜厚から比誘電率を計算したところ、比誘電率は 1. 8 であった。

【 0 0 6 4 】

尚、テトラアミノアダマンタン誘導体とベンゼンテトラカルボン酸誘導体との混合比が変化すると、比誘電率は変化するが、テトラアミノアダマンタン誘導体とベンゼンテトラカルボン酸誘導体とを 1 : 2 のモル比で混合すると、比誘電率

は最小となる。

【0065】

尚、実施例1においては、第1の架橋分子と第2の架橋分子との重合反応としては、アミノ基とカルボキシル基とが反応するイミド形成反応を用いたが、この反応系に限られるものではなく、アミド結合反応、エーテル結合反応、C-C結合反応又はC-N結合反応等の反応系を用いてもよい。

【0066】

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係る層間絶縁膜及びその製造方法について、図4(a)及び(b)を参照しながら説明する。

【0067】

第2の実施形態は、図4(a)に示すように、3つの官能基群を持つことにより3次元構造を有する第1の架橋分子と、2つの官能基群を持つことにより2次元構造を有する第2の架橋分子とが、第1の架橋分子の3つの官能基群と第2の架橋分子の2つの官能基群とが化学結合することにより、2つの六角形が互いの2頂点を共有してなるかご状のユニット(マクロマー)を形成していると共に、各かご状のユニットの内部には分子サイズの空孔が形成されている。尚、第1の実施形態と同様、官能基群とは、1個又は複数個の官能基からなり、分子と分子とが結合することができる箇所を意味し、官能基の化学的な数を意味しない。

【0068】

図4(a)に示すような、内部に空孔を有する多数のかご状のユニットが、2次元構造又は3次元構造を有する第3の架橋分子を介して重合することにより、図4(b)に示すような3次元重合高分子が形成されており、該3次元重合高分子によって層間絶縁膜が構成されている。

【0069】

第2の実施形態によると、それぞれが空孔を有する多数のユニットが重合することにより3次元重合高分子を形成するため、該3次元重合高分子には多数の空孔が分散している。従って、層間絶縁膜の内部には多数の空孔が存在しているの
で、層間絶縁膜の比誘電率は低くなっている。

【0070】

また、第2の実施形態によると、空孔を有する多数のかご状のユニットが重合することにより3次元重合高分子を形成するため、従来の多孔質膜のように架橋部位を切断することなく、多数の空孔を形成することができる。従って、第2の実施形態に係る層間絶縁膜は、従来の多孔質膜に比べて架橋密度が高くなっているので、機械強度、耐熱性及び基板との密着性において優れている。

【0071】

尚、第2の実施形態に係る層間絶縁膜は、第1の実施形態に係る層間絶縁膜のようにダイヤモンド構造を有していないため、第1の実施形態に比べると機械強度は劣るが、LSIの集積化プロセスにおけるメタルCMP等の処理には十分に耐える機械強度を有している。

【0072】

(実施例2)

以下、第2の実施形態に係る層間絶縁膜及びその形成方法の具体的な実施例について、図5(a)、(b)、図6及び図7を参照しながら説明する。

【0073】

まず、3つの官能基群を有する第1の架橋分子として、図5(a)に示すような、3つのアミノ基を有するベンゼン誘導体（以下、トリフェニルベンゼン誘導体と称する。）を用いると共に、2つの官能基群を有する第1の架橋分子として、図5(b)に示すような、4つのカルボキシル基を有するフェナンスレン誘導体に水酸基を導入したもの（以下、水酸基を有するフェナンスレン誘導体と称する。）を用いた。

【0074】

次に、トリフェニルベンゼン誘導体（第1の架橋分子）と水酸基を有するフェナンスレン誘導体（第2の架橋分子）とを2:3のモル比で反応させる。このようにすると、3個のトリフェニルベンゼン誘導体と2個の水酸基を有するフェナンスレン誘導体とが反応することにより、図6の左側部分に示すような、かご状のユニットaが得られる。尚、図6において、bはトリフェニルベンゼン誘導体を示し、cは水酸基を有するフェナンスレン誘導体を示し、dはかご状のユニッ

ト a の内部に形成された空孔を示す。

【 0 0 7 5 】

次に、図 6 に示すように、かご状のユニットをジフルオロベンゼンと NaH （水素化ナトリウム）との共存化で架橋させることにより、図 7 に示すような 3 次元の重合高分子の溶液を合成した。尚、図 7 において、a はかご状のユニットを示し、d は空孔を示し、e はジフルオロベンゼンが有していたベンゼン環を示している。

【 0 0 7 6 】

次に、重合高分子の溶液から重合高分子を分離精製した後、該重合高分子を N-メチルピロリドンに約 15 重量%溶解させて溶解液を作成し、その後、5 ml の溶解液をシリコン基板上に、4000 rpm の回転数で回転塗布して塗布膜を形成した。その後、塗布膜をホットプレートにより 250℃ の温度下で乾燥した後、窒素雰囲気下の 400℃ の温度下で 30 分間の熱処理を行なうことにより、塗布膜を焼成して 450 nm の厚さを有する層間絶縁膜を形成した。

【 0 0 7 7 】

水銀プローバーを用いて CV 法により、層間絶縁膜の容量を測定した後、層間絶縁膜の膜厚から比誘電率を計算したところ、比誘電率は 1.9 であった。

【 0 0 7 8 】

尚、実施例 2 においては、第 1 の架橋分子と第 2 の架橋分子との重合反応としては、アミノ基とカルボキシル基とが反応するイミド形成反応を用いたが、この反応系に限られるものではなく、アミド結合反応、エーテル結合反応、C-C 結合反応又は C-N 結合反応等の反応系を用いてもよい。

【 0 0 7 9 】

また、かご状のユニット同士の重合反応としては、エーテル結合反応を用いたが、この反応系に限られるものではなく、アミド結合反応、C-C 結合反応又は C-N 結合反応等の反応系を用いてもよい。

【 0 0 8 0 】

また、第 1 の架橋分子と第 2 の架橋分子とを架橋させる第 3 の架橋分子は、2 次元構造を有していてもよいし 3 次元構造を有していてもよい。

【 0 0 8 1 】

【発明の効果】

本発明に係る層間絶縁膜およびその製造方法によると、従来の多孔質膜のように架橋部位を切断することなく多数の空孔を形成することができると共に、分子レベルのサイズを有し且つ連続していない空孔を均一に分散させることができるので、機械強度、耐熱性及び基板との密着性において優れており、また、超 L S I における一層の微細化の要求に応えられると共にプロセスにおいて膜質の劣化が起こらない層間絶縁膜を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) 及び (b) は、第 1 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法を示す概念図である。

【図 2】

(a) は、第 1 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法に用いる第 1 の架橋分子の構造を示す図であり、(b) は第 1 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法に用いる第 2 の架橋分子の構造を示す図である。

【図 3】

第 1 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法により形成される 3 次元重合高分子の構造を示す図である。

【図 4】

(a) 及び (b) は、本発明の第 2 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法を示す概念図である。

【図 5】

(a) は、第 2 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法に用いる第 1 の架橋分子の構造を示す図であり、(b) は第 2 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法に用いる第 2 の架橋分子の構造を示す図である。

【図 6】

第 2 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法により形成されるかご状のユニットの構造を示す図である。

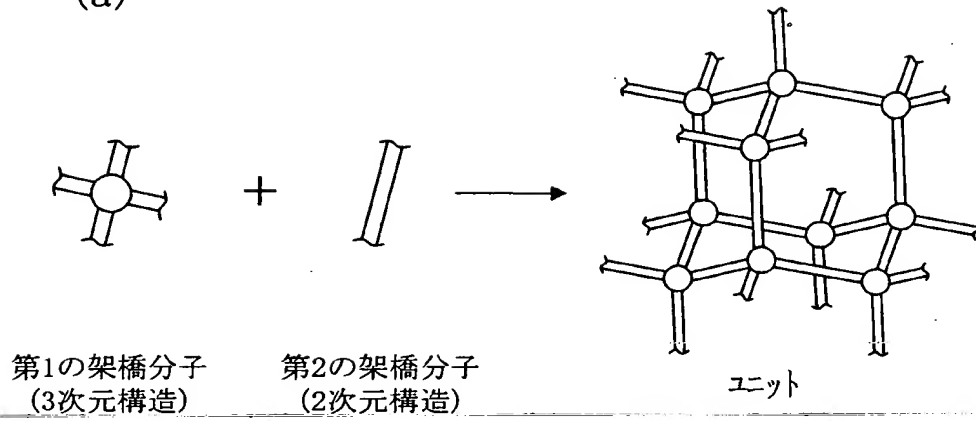
【図 7】

第 2 の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法により形成される 3 次元重合高分子の構造を示す図である。

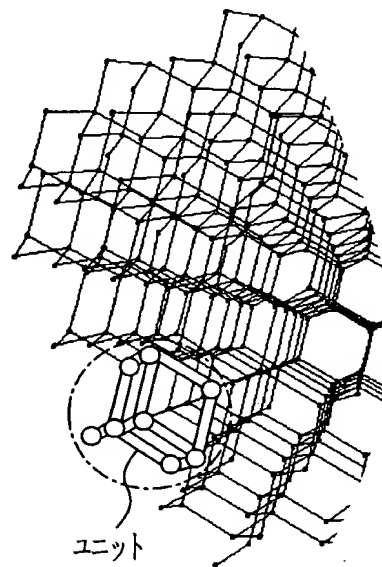
【書類名】 図面

【図 1】

(a)

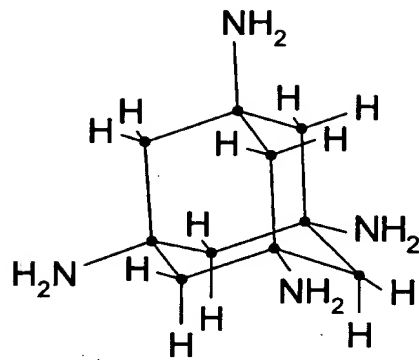


(b)

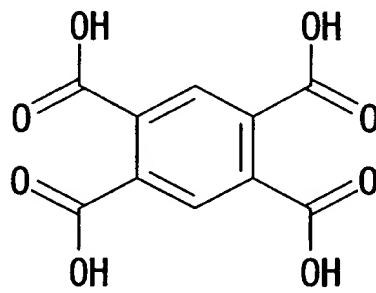


【図 2】

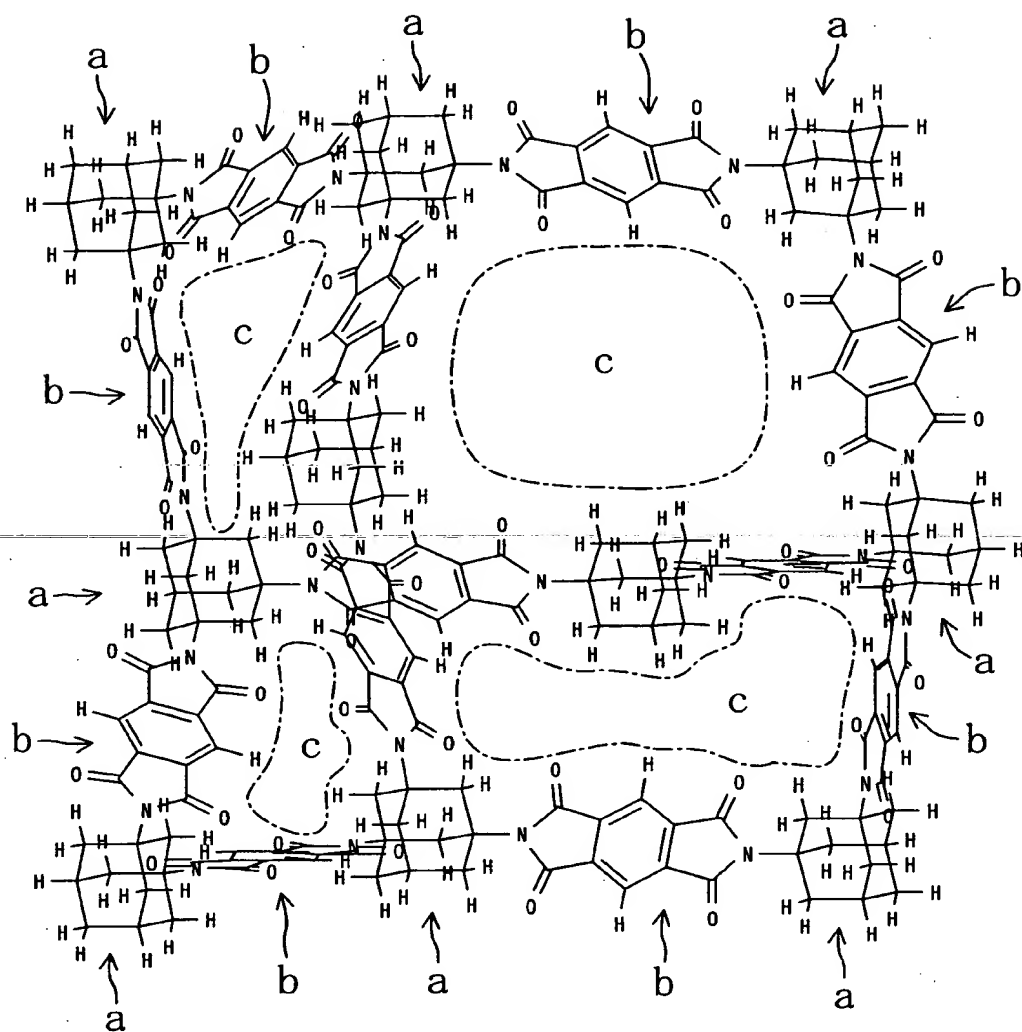
(a)



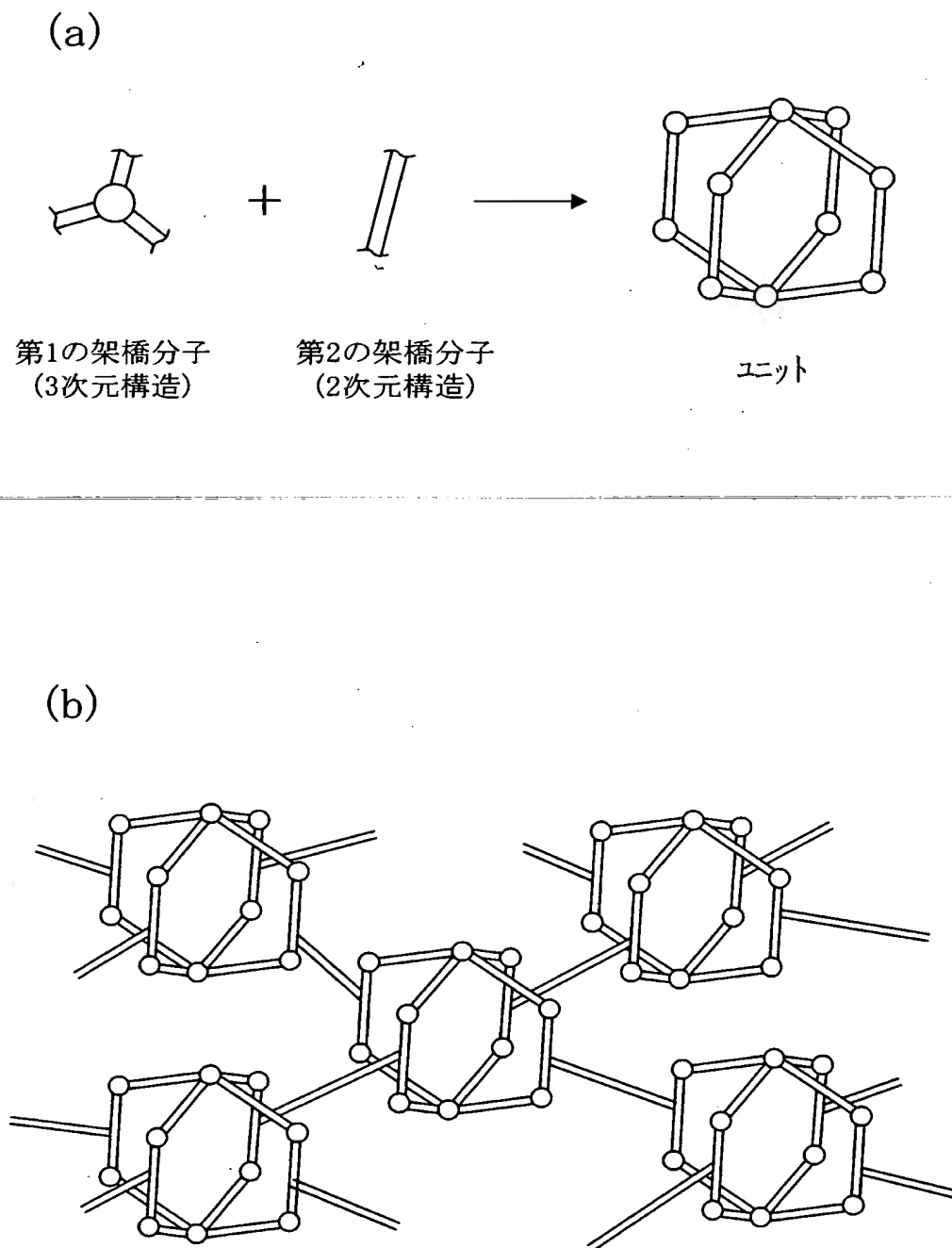
(b)



【図 3】

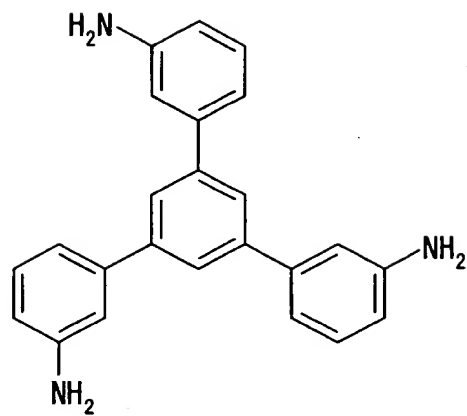


【図4】

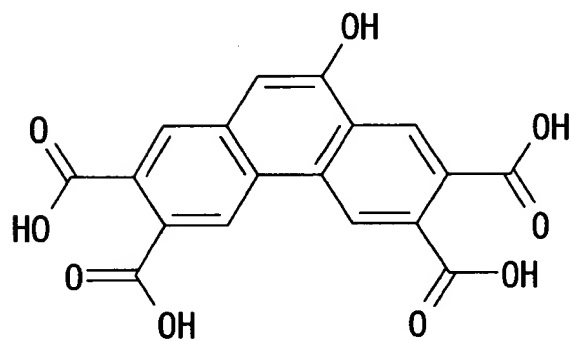


【図 5】

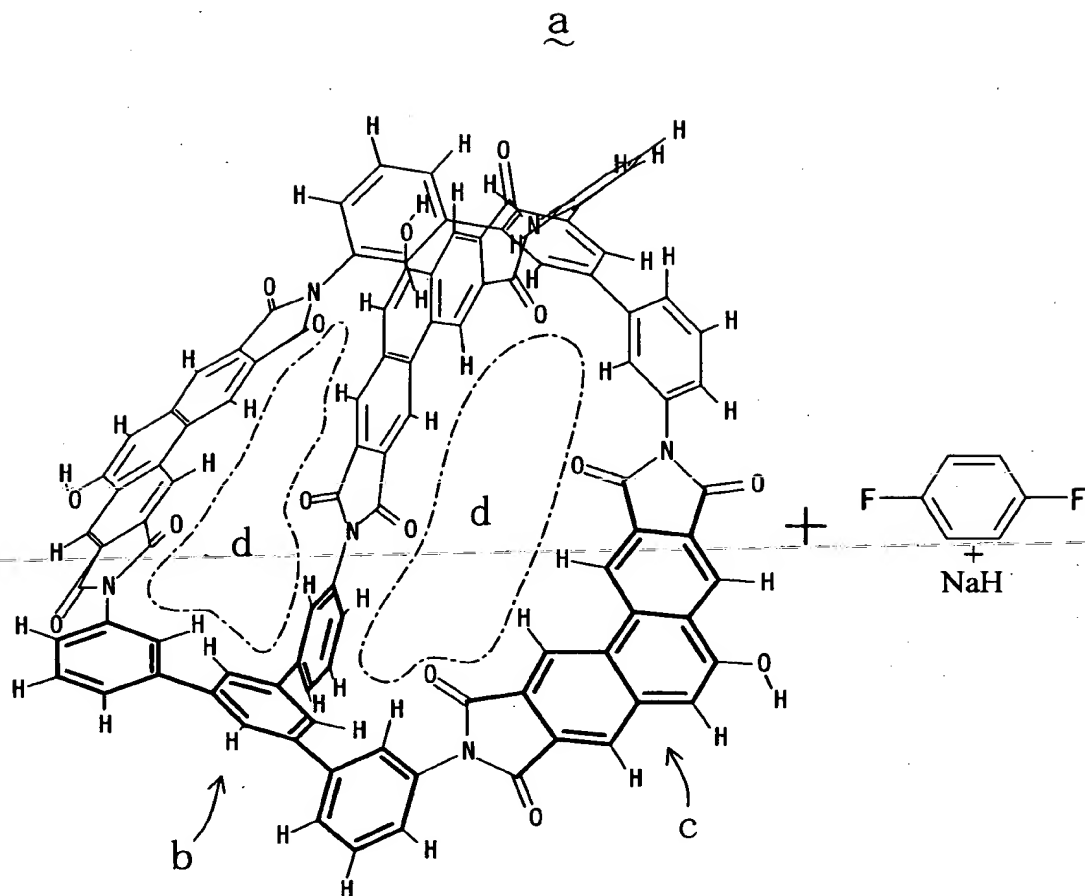
(a)



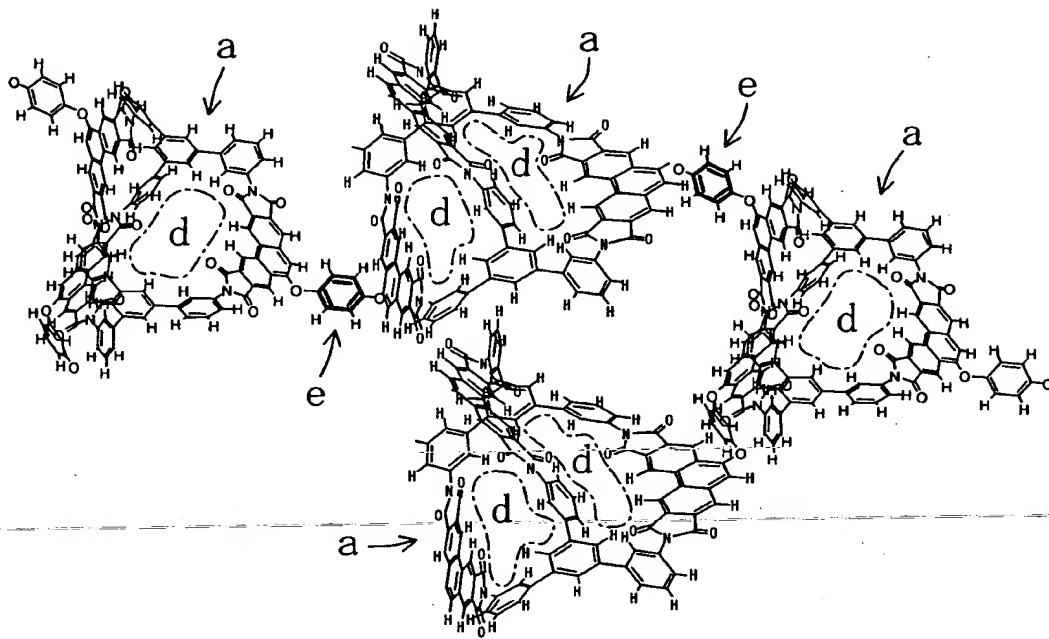
(b)



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 層間絶縁膜となる有機高分子膜を有機高分子の架橋部位を切断することなく多孔質化すると共に、有機高分子膜に分子レベルのサイズを有し且つ連続していない空孔を均一に分散させる。

【解決手段】 同一分子内に3つ以上の官能基群を持つことにより3次元構造を有している第1の架橋分子と、同一分子内に2つの官能基群を持つことにより2次元構造を有している第2の架橋分子とを重合させて3次元重合高分子からなる層間絶縁膜を形成する。3次元重合高分子の内部には、第1の架橋分子と第2の架橋分子とが重合することにより形成された分子レベルの多数の空孔が分散している。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社
